

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-167365

(P2002-167365A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 H 0 0 6
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-364870 (P2000-364870)

(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 木村 俊秀

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 三木 鉄蔵

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 中西 直子

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

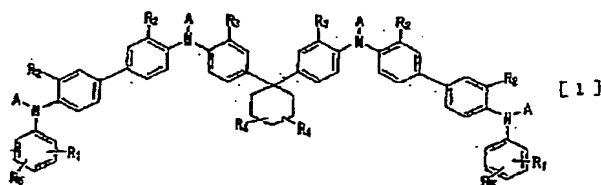
(54) 【発明の名称】 ビスフェニルシクロヘキサン誘導体

(57) 【要約】 (修正有)

形成してもよい。)

【課題】 有機電界発光素子などの用途に、分解耐熱性に優れ蒸着温度を高くでき、ガラス転移点が高く電気的・化学的に安定な電荷輸送材料を提供する。

【解決手段】 一般式1のビスフェニルシクロヘキサン誘導体を電荷輸送材料に使用する、また有機電界発光素子にこの電荷輸送材料を使用する。



(式中、Aは芳香族環基、炭素多環式芳香族環基、複素環式芳香族基または炭素環式脂肪族環基を表し、R1～R3は水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基を表し、R4は水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、一置換アミノ基または二置換アミノ基を表し、R5は水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、炭素環式芳香族環基を表し、R1とR5は縮合環を

(2)

1

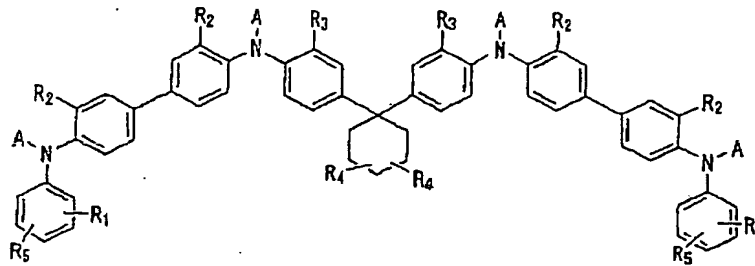
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で表されるビスフェニルシ \*

\*クロヘキサン誘導体。

【化1】



(式中、Aは置換基を有する炭素環式芳香族環基、無置換の炭素多環式芳香族環基、置換もしくは無置換の複素環式芳香族環基または置換もしくは無置換の炭素環式脂肪族環基を表し、R1、R2、R3はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、R4は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、一置換アミノ基または二置換アミノ基を表し、R5は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、無置換のもしくは二置換アミノ基で置換された炭素環式芳香族環基を表し、R1とR5は縮合環を形成してもよい。)

【請求項2】 前記した一般式〔1〕中のAが、電子供与性の置換基を有する炭素環式芳香族環基、置換基を有する炭素多環式芳香族環基または無置換の炭素多環式芳香族環基である請求項1記載のビスフェニルシクロヘキサン誘導体。

【請求項3】 前記した一般式〔1〕で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体である、請求項1記載の耐熱性電荷輸送材料用化合物。

【請求項4】 前記した一般式〔1〕で表され、一般式〔1〕が置換基Aとして電子供与性の置換基を有する炭素環式芳香族環基、置換基を有する炭素多環式芳香族環基または無置換の炭素多環式芳香族環基を有する、ビスフェニルシクロヘキサン誘導体である請求項2～請求項3記載の耐熱性電荷輸送材料用化合物。

【請求項5】 前記した一般式〔1〕で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体を含む耐熱性電荷輸送材料。

【請求項6】 前記した一般式〔1〕中のAが、電子供与性の置換基を有する炭素環式芳香族環基、置換基を有する炭素多環式芳香族環基または無置換の炭素多環式芳香族環基である、ビスフェニルシクロヘキサン誘導体を含む請求項5記載の耐熱性電荷輸送材料。

【請求項7】 請求項5～6記載の耐熱性電荷輸送材料を用いたことを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は蒸着プロセス耐熱性に優れた化合物、およびその化合物を用いた電荷輸送材料、有機電界発光素子に関するものである。

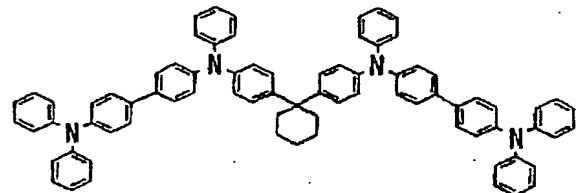
【0002】

【従来の技術】電子製品の材料化合物、特に有機電界発光素子の電荷輸送材料として、分子中にトリフェニルアミンの4量体の構造を部分的に含む多様な構造の化合物が提案されている(特開平7-126226号公報、特開平7-126615号公報)。

【0003】またこの中で、〔2〕式で表されるシクロヘキサンの部分構造を有するトリフェニルアミンの4量体が、有機電界発光素子の材料として提案されている(特開平7-126226号公報の実施例3)。

【0004】

【化2】



【0005】この化合物はガラス転移点も高く、シクロヘキサン環を含まない単純なトリフェニルアミンの4量体化合物よりも高いイオン化ポテンシャル値を有しているため、多くの有機電界発光素子材料との組み合わせにおいて高効率な有機電界発光素子を実現できることが期待された。

【0006】しかしながらこの化合物は、蒸着プロセスにおける高温加熱条件下での安定性が低いため、蒸着プロセス時に分解を起こし有機電界発光素子の特性に悪影響を及ぼす可能性が高かった。そのため、この化合物を使用して有機電界発光素子を作製する場合には比較的低温での蒸着を余儀なくされるため、長い蒸着時間を要して生産効率が悪かった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子の製造に際しては、蒸着温度を上げることによって蒸着時間を短縮することが可能なので、蒸着プロセス時の耐熱性が高いことが材料化合物に求められている。化合物が分解する温度付近で蒸着プロセスを行うと、化学的に均一な機能性膜が作製できず、有機電界発光素子の特性は大きく低下する。

【0008】本発明は、〔2〕式の化合物の長所を損な

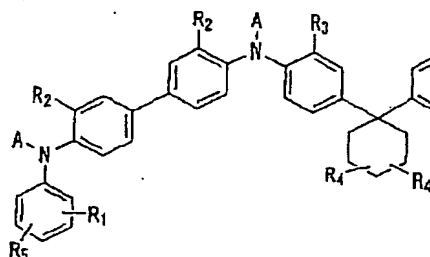
(3)

3

うことなく蒸着プロセス時の耐熱性を高めた化合物を電荷輸送材料として提供すること、またその材料を使用した優れた特性を有する有機電界発光素子を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した二つの要件を同時に満足する化合物を探索した結果、一般\*



【0011】（式中、Aは置換基を有する炭素環式芳香族環基、無置換の炭素多環式芳香族環基、置換もしくは無置換の複素環式芳香族環基または置換もしくは無置換の炭素環式脂肪族環基を表す。R1、R2、R3はそれぞれに独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、R4は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、一置換アミノ基または二置換アミノ基を表し、R5は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、無置換のもしくは二置換アミノ基で置換された炭素環式芳香族環基を表し、R1とR5は縮合環を形成してもよい。）

【0012】また、本発明は一般式〔1〕で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体である耐熱性電荷輸送材料用化合物である。

【0013】さらに本発明は一般式〔1〕で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体を含む耐熱性電荷輸送材料であり、またこの耐熱性電荷輸送材料を用いたことを特徴とする有機電界発光素子である。

【0014】本発明の一般式〔1〕で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体中、Aで表される基としては次のような基が挙げられる。置換基を有する炭素環式芳香族環基の中で、置換基を有するフェニル基としては、ビフェニル基、トリフェニル基、テトラフェニル基、トリチルフェニル基、メトキシフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、エチルフェニル基、クメニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、クロロフェニル基、シアノフェニル基、ニトロフェニル基等がある。

【0015】無置換の炭素多環式芳香族環基としては、インデニル基、インダニル基、ナフチル基、テトラリル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、メチルアントリル基、フェナンチル基、トリフェニル基、ビレ

4

\*式〔1〕で表される化合物群が熱的に安定であることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、一般式〔1〕で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体である。

【0010】

【化3】

ニル基、クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基等がある。

【0016】次に複素環式芳香族環基としては、チオニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾフリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等がある。

【0017】また炭素環式脂肪族環基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボレニル基、デカリル基、アダマンチル基等がある。

【0018】本発明のビスフェニルシクロヘキサン誘導体の一般式〔1〕中、Aで表される基として示した中でも好ましいものは、電子供与性の置換基で置換された炭素環式芳香族環基と、置換基を有する炭素多環式芳香族環基または無置換の炭素多環式芳香族環基である。

【0019】発明者らは以下のような測定によって化合物の熱的な安定性を評価した。まず液体クロマトグラフィー分析にて純度100%の化合物を金属容器に詰め、電気炉内の窒素気流シリンダー中に置いて30分間恒温に保って熱分解させた。次にシリンダーを室温まで冷却してから金属容器を取り出して、液体クロマトグラフィーを用いて容器内の化合物の純度を測定した。この測定を異なった温度で繰り返して化合物の1%が分解する温度を求め、耐熱温度と称した。

【0020】一般式〔1〕には含まれないが、一般式〔1〕式で表されるシクロヘキサンの部分構造を有して

(4)

5

いるトリフェニルアミンの4量体であって、[2]式で表される特開平7-126226号公報実施例3の化合物の耐熱温度は267℃であった。

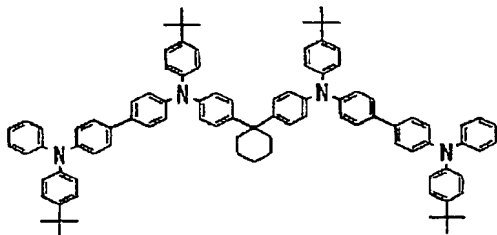
【0021】本発明者らはシクロヘキサンの部分構造を有する種々の構造の化合物を合成して耐熱温度を比較した結果、一般式[1]で規定するように、Aで表される基を従来の無置換のフェニル基から置換基を有するフェニル基、置換もしくは無置換の二環以上の炭素環式芳香族環基、置換もしくは無置換の複素環式芳香族環基または置換もしくは無置換の炭素環式脂肪族環基に変えることによって、耐熱温度を向上させることができることを見出した。

【0022】化合物の耐熱温度が向上する理由は明らかではないが、Aで表される基としては電子供与性の置換基を有する炭素環式芳香族環基や、置換基を有する炭素多環式芳香族環基または無置換の炭素多環式芳香族環基であることが好ましい。

【0023】例えば本発明の一般式[1]で表される誘導体の具体的化合物である、Aがp-tert-ブチルフェニル基である[化4]式で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体の耐熱温度は378℃であり、[2]式の化合物より顕著に高かった。

【0024】

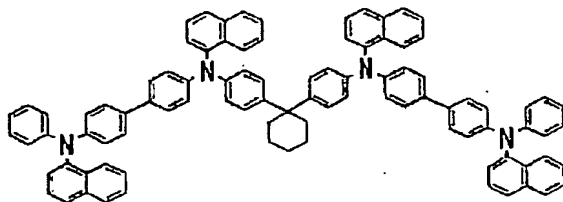
【化4】



【0025】また、Aがナフチル基である[化5]式で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体の耐熱温度はさらに高く、391℃であった。

【0026】

【化5】



【0027】しかも[化4]式の化合物は157℃、[化5]式の化合物は159℃という高いガラス転移点を有し、[2]式で表される特開平7-126226号公報実施例3の化合物の139℃より顕著に高く、シクロヘキサン環構造を含まない[化6]式で表される一般的なトリフェニルアミンの4量体化合物のガラス転移点※

理論値(炭素88.1%)(水素7.5%)(窒素4.4%)

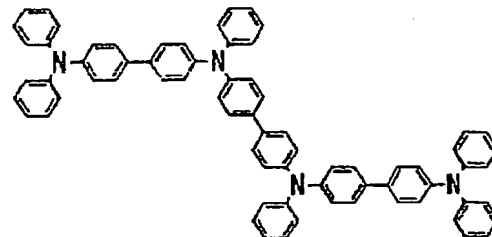
実測値(炭素88.2%)(水素7.7%)(窒素4.1%)

6

※の142℃や、同じく5量体の145℃よりも勝っていた。

【0028】

【化6】



【0029】本発明の化合物はウルマン反応をおこなうことで合成できる。さらに晶析や吸着、カラムクロマトグラフィーを行うことによって精製でき、高純度品を得ることができる。

【0030】本発明の化合物の仕事関数は5.2~5.6 eVであり、電荷輸送材料として使用するのに十分な特性を有している。

【0031】本発明の一般式[1]で表されるビスフェニルシクロヘキサン誘導体は、[2]式で表される特開平7-126226号公報の化合物と比較して顕著に熱的に安定である。その結果、蒸着プロセス時の高温に耐えることができ、短時間で有機電界発光素子を容易に作製することができる。また本発明の化合物は高いガラス転移点を有するために、電荷輸送材料として形成された機能膜は安定である。さらに有機電界発光素子や電子写真用感光体に使用された場合は、高温環境下や発熱環境下において優れた安定性を発揮することが可能になる。

【0032】

【発明の実施の形態】以下本発明の化合物の製造方法および物性について、実施例により具体的に説明する。

【0033】

【実施例】【実施例1】4,4'-(9-シクロヘキシリデン)ビス(N-(4''-フェニルアミノ-4''-ビフェニル)アニリン) 7.5 g (10 mmol)、1-ヨード-4-tert-ブチルベンゼン13.0 g (50 mmol)、無水炭酸カリウム8.3 g (60 mmol)、銅粉0.64 g (10 mmol)、トリデカン100 mlを混合し、窒素雰囲気下で還流して10時間反応させた。反応生成物をトルエン200 mlで抽出し、不溶分を濾別した。濾液を濃縮乾固して粗製物を得て、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。精製によって得られた白色粉体は1.9 gで、収率は15%、融点は150~185℃であった。

【0034】得られた白色粉体について、元素分析を実施した。実測値は以下の通りであり、分子式がC94H96N4となり、得られた白色粉体が[化4]式の構造であると同一した。

(5)

7

【0035】〔実施例2〕4,4'-(9-シクロヘキシリデン)ビス(N-(4''-フェニルアミノ-4''-ビフェニル)アニリン) 7.5 g (10 mmol)、1-ヨードナフタレン 12.7 g (50 mmol)、無水炭酸カリウム 8.3 g (60 mmol)、銅粉 0.64 g (10 mmol)、トリデカン 100 ml を混合し、窒素雰囲気下で還流して10時間反応させた。反応生成物をトルエン 200 ml で抽出し、不溶分を濾別した。濾液を濃縮乾固して粗\*

理論値 (炭素 89.8%) (水素 5.8%) (窒素 4.5%)

実測値 (炭素 89.5%) (水素 5.4%) (窒素 4.3%)

【0037】〔比較例1〕特開平7-126226号公報の実施例3の化合物を、その実施例に記載された方法で合成して、融点 160~183℃の淡黄色粉体として〔2〕式の化合物を得た。

【0038】〔比較例2〕特開平7-126226号公報の実施例1の化合物を、その実施例に記載された方法※

〔化4〕式の本発明実施例1の化合物

〔化5〕式の本発明実施例2の化合物

〔2〕式の比較例1の化合物

【0040】以上の結果から本発明の化合物が、比較例の化合物と比べて、顕著に高い分解耐熱性を有することが明白である。

〔化4〕式の本発明実施例1の化合物

〔化5〕式の本発明実施例2の化合物

〔2〕式の比較例1の化合物

〔化6〕式の比較例2の化合物

【0042】以上の結果から本発明の化合物が、トリフェニルアミン4量体群の中においても高いガラス転移点を有することが明白である。

【0043】〔実施例5〕本発明と比較例の化合物について☆<sup>30</sup>

〔化4〕式の本発明実施例1の化合物

〔2〕式の比較例1の化合物

【0044】以上の結果から、本発明の化合物は従来の正孔輸送材料と同じ仕事関数を有しており、正孔輸送材料として適性であるといえる。

【0045】

【発明の効果】本発明の化合物は耐熱温度が高いため熱

8

\*製物を得て、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。精製によって得られた淡黄色粉体は9.7 gで、収率は77%、融点は189~221℃であった。

【0036】得られた淡黄色粉体について、元素分析を実施した。実測値は以下の通りであり、分子式がC<sub>94</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>となり、得られた淡黄色粉体が〔化5〕式の構造であると同定した。

※で合成し、融点 240~244℃の淡黄色の粉体として、〔化6〕式の化合物を得た。

【0039】〔実施例3〕本発明と比較例の化合物について窒素気流シリンダーと電気炉、液体クロマトグラフィーを用いて、分解耐熱性を測定した。30分間に化合物の1%が分解する温度を耐熱温度とした。

耐熱温度 : 378℃

耐熱温度 : 391℃

耐熱温度 : 267℃

★【0041】〔実施例4〕本発明と比較例の化合物について、DSC (示差走査熱量計、マックスサイエンス製) によってガラス転移点を求めた。

ガラス転移点 : 159℃

ガラス転移点 : 157℃

ガラス転移点 : 139℃

ガラス転移点 : 142℃

☆いて、表面分析計AC1 (理研計器製) で仕事関数を測定し、本発明の化合物を一般的な正孔輸送材料と比較した。測定結果を次に示す。

仕事関数 : 5.4 eV

仕事関数 : 5.4 eV

分解を起こしにくく、蒸着プロセスが行いやすいために有機電界発光素子用の材料として適している。またガラス転移点が高いので、作製した機能膜は電氣的・化学的に安定である。したがって、本発明の化合物を使用した有機電界発光素子は、優れた環境安定性を発揮する。

フロントページの続き

(72)発明者 小松 志保子  
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB06 AB11 AB14 DA01 DB03  
EB00  
4H006 AA01 AA03 AB90